

⑫公開特許公報(A)

昭54—69155

⑪Int. Cl.²

C 08 L 23/12

C 08 K 5/09

C 08 K 5/10

識別記号

CAM

CAM

⑬日本分類

25(1) C 111.12

25(1) A 295.2

庁内整理番号

7144—4 J

7016—4 J

7016—4 J

⑭公開 昭和54年(1979)6月2日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮透明性の改良されたポリプロピレン組成物

⑯特 願 昭52—135656

⑰出 願 昭52(1977)11月14日

⑱発 明 者 竹内尚

横須賀市桜ヶ丘2—20—1635

同 前田正彦

東京都目黒区目黒本町1—16—
13—21

同 白川勝士

川崎市高津区北見方604

⑲発 明 者 荒尾弘一

横浜市磯子区岡村町泉谷1452—
58

⑳出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門一丁目13番9
号

同 昭和油化株式会社

東京都港区芝公園二丁目3番4
号

㉑代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

透明性の改良されたポリプロピレン組成物

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレンに対して、(A)ジベンジリデンソ
ルビトール0.03～1重量％、(B)カルボン酸の金
属塩0.01～0.5重量％を併用添加することを特
徴とする透明性の改良されたポリプロピレン組成
物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性の著しく改良されたポリプロピ
レン組成物に関し、とくに真空成形、圧空成形及
び真空圧空成形等の二次成形加工によつて得られ
る成形体の透明性が著しく改良されたポリプロピ
レン組成物に関する。

ポリプロピレンは、加工性が良好なこと、柔軟
性がすぐれていること、軟化点が高いこと、並び
に剛性及び硬度が高いことにより工業的に生産さ
れ、フィルム状、シート状、繊維状、その他の形

状に成形加工され、また、シート状に成形加工さ
れたものは、真空成形、圧空成形及び真空圧空成
形等によつて二次成形加工され、各種容器、電気
器具部品などに広く用いられている。しかし、ポ
リプロピレンは高い結晶性のため透明性が十分で
ないという欠点を有し、その用途に制限をうける
ことが多い。

ポリプロピレンの透明性を改良する方法として、
たとえばポリプロピレンに、有機カルボン酸を配
合する方法(特公昭39—1809号)、有機カル
ボン酸のアルミニウム塩を配合する方法(特公
昭40—1652号)、有機カルボン酸とそのア
ルミニウム塩とを配合する方法(特公昭40—
18854号)、ジベンジリデンソルビトールを
配合する方法(特開昭51—22740号)、また
はジベンジリデンソルビトールまたはジベンジ
リデンマンニトールと有機カルボン酸またはその
無水物とを配合する方法(特開昭51—1221
50号)等が提案されている。

しかしながら、これらの方法は、透明性の改良

効果が必ずしも満足すべきものではなく、とくに、シートを真空成形、圧空成形、真空圧空成形等によつて二次成形加工を行なう場合、シートを樹脂の融点近傍まで再加熱するため球晶の再生長やあるいは内部構造の変化がおきて、シート表面に小さなしわが多数発生する肌荒れ現象が生じ、透明性が著しく低下する欠点を有する。

かかる観点から、本発明者らは、ポリプロピレンの透明性、とくに、二次成形加工時に透明性が低下しない添加剤の開発のため、鋭意研究の結果、ポリプロピレンに対して、(A)ジベンジリデンソルビトール 0.03～1重量%、(B)カルボン酸の金属塩 0.01～0.5重量%を併用添加することにより、驚くべき相乗効果が発現して透明性にすぐれ、かつ二次成形加工を行つても、ほとんど透明性が低下しないポリプロピレン成形体を得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明において使用されるジベンジリデンソルビトールは市販品をそのまま使用できる。

また、本発明において使用されるカルボン酸の

(3)

て、前者は0.03～1重量%、好ましくは0.05～0.5重量%であり、後者は、0.01～0.5重量%、好ましくは0.03～0.2重量%である。ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の配合量が上記範囲を越えた場合は、ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸金属塩の相対バランスがくずれて相乗効果が発現されず、成形体、例えばシートの透明性や二次成形加工によつて得られる成形体の透明性が著しく低下する。一方、配合量が上記範囲より少ない場合は、本発明の効果が得られない。

本発明において使用されるポリプロピレンとは、沸騰n-ヘプタン抽出残分が少なくとも70%の結晶性プロピレン単重合体、またはプロピレンを少なくとも85重量%含有するエチレンもしくは他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体であり、とくに、エチレン含有量が0.05～10重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体が好適である。

これらのポリプロピレンには、酸化防止剤を添

(5)

金属塩とは、脂肪族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸もしくは芳香族ジカルボン酸の金属塩またはそれらのアルキル核置換誘導体の金属塩であり、とくに、^ボポリプロピレンの融点において不溶解のカルボン酸の金属塩が好適である。これらカルボン酸の金属塩の具体的な例としては、ステアリン酸、アジピン酸もしくはセバチン酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩またはアルミニウム塩、安息香酸のナトリウム塩またはジ-パラ-第三級ブチル-安息香酸のアルミニウム塩、パラ-第三級ブチル-安息香酸のチタン塩、パラ-第三級ブチル-安息香酸のクロム塩およびモノフェニル酢酸のアルミニウム塩などがあげられる。これらカルボン酸の金属塩は、市販品をそのまま使用してもよく、また、必要に応じて粉碎処理等を行つて使用してもよいが、平均粒径は、100ミクロン以下のものが望ましく、とくに5～50ミクロンのものが好適である。

ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の配合量は、ポリプロピレンの重量に基づい

(4)

加することが好ましく、酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト化合物、アミン系酸化防止剤および含硫黄化合物等があげられる。これら酸化防止剤は、1種または2種以上を併用してもよく、添加量はポリプロピレンの重量に基づいて0.001～5重量%、好ましくは0.01～3.0重量%である。また、必要に応じて、ポリプロピレンに一般に添加されている帯電防止剤、滑剤、顔料などの着色剤、螢光剤、殺菌剤、光安定剤、光劣化促進剤ならびに難燃化剤のごとき添加剤を透明性を著しく減少させない範囲で配合することができる。

本発明で使用されるポリプロピレン、ジベンジリデンソルビトール、カルボン酸金属塩、酸化防止剤、ならびに用途に応じて必要な添加剤等は、添加順序にとくに関係なく、一般に使用されているヘンシェル型ミキサー、V型ミキサー、リボン型ブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー及び押出機のごとき混合機を用いて所定時間混合し、通常の押出機によりペレット状と

(6)

してからシート、フィルム等に成形加工されるが、粉末状のまま直接ロール加工やカレンダー加工しても差支えない。また、ペレット状物は射出成形、圧縮成形、押出成形および中空吹込成形により各種形状物に成形加工することができる。

以下実施例によつて本発明を具体的に説明する。

実施例 1～6、比較例 1～9

エチレン含有量 3.9 重量%、MFI 0.65 g/10 分、密度 0.898 g/cc のプロピレン-エチレンランダム共重合体（昭和油化株式会社製、商品名 ショウアロマー）5 kg に対して、ジベンジリデンソルビトールと平均粒径 20 ミクロンの安息香酸ナトリウムを第 1 表記載の比率になるように加え、内容積 20 l、回転数 1400 回/分のヘンシェルミキサーで 3 分間混合した。このとき、プロピレン-エチレンランダム共重合体 5 kg に対して、酸化防止剤としてベンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス 1010）とジ-ミリスチル-チオ-ジ-プロピ

(7)

エチレンランダム共重合体単独のもの、プロピレン-エチレンランダム共重合体にジベンジリデンソルビトールまたは安息香酸ナトリウムのみを配合したもの、ジベンジリデンソルビトールまたは安息香酸ナトリウムの配合量が本発明の範囲外のものについても同様に行なつた。

また、参考例として、プロピレン-エチレンランダム共重合体にジベンジリデンソルビトールと安息香酸を配合したものについても同様に行なつた。これらの結果を併せて第 1 表に示した。

(9)

特開 昭 54-69155(3)

オネート (DMTP ヨシトミ) とを各々 0.15 重量% 加える。

得られた混合物を内径 40 mm 押出機を用いて 230℃ で押出し、ペレット化した。このペレットを内径 40 mm-T ダイスイ付押出機を用いて、ダイスイ温度 230℃ で厚さ 0.5 mm、巾 300 mm のシートを作成した。なお、シートの巻き度は、ASTM-D-1003-61T に準拠して測定し、また、シートの内部巻き度は、シートの両表面を流動パラフィンでおおい、表面の影響をなくしてから上記と同様に測定した。

次に得られたシートをロール連続成形テスト機（浅野研究所製、FLX-02 型、シート巾 240 mm、オープン形式、一般両面赤外線加熱方式）で真空成形を行い縦 100 mm、横 100 mm、深さ 15 mm の容器を作成した。この容器の底部（厚さ 0.4 mm）を二次成形加工後の巻き度として前記と同様な方法で巻き度および内部巻き度を測定した。その結果を第 1 表に示した。

これらの試験と共に比較のため、プロピレン-

(8)

第 1 表

添加剤と物性	実 施 例						比 較 例									参 考 例
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ジベンジリデンソルビ トール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	0.1	0.2	0.4	—	—	—	1.5	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2	0.1	1.0	—
安 息 香 酸 (重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
シ ー ト																
曇 り 度 (%)	12.1	11.7	11.5	11.0	10.8	11.2	56.5	26.6	20.0	24.6	24.1	22.1	22.5	50.5	51.0	19.2
内 部 曇 り 度 (%)	10.5	10.8	10.2	10.7	9.8	10.1	55.7	23.3	17.4	18.5	22.5	20.0	20.8	47.6	48.8	18.5
二次加工後																
曇 り 度 (%)	12.5	12.2	12.1	11.5	12.1	11.3	66.7	50.0	36.4	38.3	29.2	28.1	30.1	60.2	54.7	35.9
内 部 曇 り 度 (%)	11.7	11.5	11.2	11.5	11.2	10.8	64.9	43.5	34.7	34.4	25.1	21.3	23.3	57.4	51.3	33.1

(1 0)

実施例 7～18、 比較例 10～15

実施例 1～6において使用した安息香酸ナトリウムのかわりに、平均粒径15ミクロンのパラ第三級ブチル安息香酸アルミニウム塩、または平均粒径50ミクロンのアジピン酸アルミニウム塩を用いた場合は、実施例 1～6と全く同様に行なつた。その結果を第2表に示した。

添加剤と物性	実 施 例												比 較 例					
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	10	11	12	13	14	15
ジベンジリデンソルビ トール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—
パラ第三級ブチル安 息香酸アルミニウム塩 (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2	—	—	—
アジピン酸アルミニウ ム塩 (重量%)	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	0.05	0.1	0.2
シ ー ト																		
曇 り 度 (%)	141	131	135	124	127	129	150	132	122	120	119	123	238	241	237	261	247	253
内部曇り度 (%)	128	117	122	116	118	110	139	121	119	117	111	117	231	221	220	225	223	218
二次加工後																		
曇 り 度 (%)	164	151	158	150	158	152	169	152	149	160	158	161	317	331	321	321	325	322
内部曇り度 (%)	149	138	147	141	138	143	152	141	145	146	138	139	263	242	250	270	261	263

(1 2)

実施例 19～24、 比較例 16～22

実施例 1～6 において使用したプロピレン-エチレンランダム共重合体のかわりに、MFI 0.88 g/10分、密度 0.905 g/㎤ のプロピレン単重合体を用いた場合は、実施例 1～6 と全く同様に実験を行なった。その結果を第 3 表に示した。

添加剤と物性	実 施 例						比 較 例						
	19	20	21	22	23	24	16	17	18	19	20	21	22
ジベンジリデンソル ビトール (重量%)	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	—	0.1	0.2	0.4	—	—	—
安息香酸ナトリウム (重量%)	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.2	—	—	—	—	0.05	0.1	0.2
シ ー ト													
曇 り 度 (%)	18.1	17.9	17.4	17.2	16.2	17.8	65.7	42.3	41.1	41.5	27.1	27.8	26.3
内部曇り度 (%)	17.1	16.2	15.8	16.1	15.1	15.3	60.1	38.5	38.2	37.7	25.5	20.3	25.8
二次加工後													
曇 り 度 (%)	19.1	20.0	18.9	19.8	19.4	20.3	82.5	61.9	60.2	60.8	51.1	45.0	50.2
内部曇り度 (%)	18.2	17.7	16.8	17.8	18.1	18.0	73.0	58.7	53.3	57.4	28.8	24.8	29.5

(1 4)

以上の結果から明らかなごとく、本発明のジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩の併用系は、これら各成分を各々単独で用いた一成分系やジベンジリデンソルビトールと有機カルボン酸（安息香酸）との併用系に比較して、シート及び二次成形加工後の成形体の透明性が著しく向上していることが明白である。このことは、一成分系では想像もできなかつた驚くべき事実であり、ジベンジリデンソルビトールとカルボン酸の金属塩との相乗作用によることが明らかである。

特許出願人 昭和電工株式会社
昭和油化株式会社
代理人 弁理士 菊 地 精 一

手 続 補 正 書

昭和53年3月27日

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第135656号

2. 発明の名称

トウメイセイ カリコウ ソレイブ
透明性の改良されたポリプロピレン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 スズキ ハルオ
鈴木 治 雄 (ほか1名)

4. 代理人 〒105

居所 東京都港区芝大門一丁目13番9号
昭和電工株式会社内

氏名 (7037) 弁理士 菊 地 精 一

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

「発明の詳細な説明の欄」

8. 補正の内容

- (1) 明細書第15頁第10行の次に改行して次の文章を挿入する。

実施例 25～29、比較例 23～35

各種のポリプロピレン5kgに対して、ジベンジリデンソルビトールと平均粒径20ミクロンの安息香酸ナトリウムまたは平均粒子径20ミクロンのバラ第三級ブチル安息香酸アルミニウム塩を第4表記載の比率になるように加え、内容積20ℓ、回転数1500回/分のヘンシェルミキサーで5分間混合した。このとき、各ポリプロピレン5kgに対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(イルガノックス1010)0.1重量部とブチレイトッド-ヒドロキシトルエン(BHT)0.05

(2)

- (B) MFI 8.0g/10分、密度0.905g/cm³のプロピレン単独重合体(昭和油化株式会社製、商品名ショウアロマー)
- (C) エチレン含有量4.0重量%、MFI 4.0g/10分、密度0.900g/cm³のエチレン-プロピレンブロック共重合体(昭和油化株式会社製、商品名ショウアロマー)
- (D) エチレン含有量3.5重量%、MFI 4.0g/10分、密度0.897g/cm³のプロピレン-エチレンランダム共重合体(昭和油化株式会社製、商品名ショウアロマー)

(4)

重量部加えた。

得られた混合物を内径40mm押出機を用いて280℃で押出し、ペレット化した。

このペレットを射出成形機(東芝機械株式会社製、IS-80A)を用いて、樹脂温度250℃で厚さ2mm、100mm角の平板を作成した。なお、平板の曇り度は、ASTM-D-1003-61Tに準拠して測定した。その結果を第4表に示した。

これらの試験と共に比較のため、ポリプロピレン単独のもの、ポリプロピレンにジベンジリデンソルビトールのみを配合したもの、ポリプロピレンに安息香酸ナトリウムまたはバラ第三級ブチル安息香酸アルミニウム塩のみを配合したものについても同様に行なった。

なお、これらの例において使用したポリプロピレンは、次記のとおりである。

- (A) エチレン含有量3.0重量%、MFI 8.0g/10分、密度0.898g/cm³のプロピレン-エチレンランダム共重合体(昭和油化株式会社製、商品名ショウアロマー)

(3)

	実 施 例					比 較 例												
	25	26	27	28	29	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
ポリプロピレン	(A)	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)	(C)	(C)	(C)	(D)	(D)	(D)
ジベンジリデンソ ルビトール (重量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	—	0.3	—	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—	0.25	—
安息香酸ナトリウ ム (重量%)	0.05	—	0.05	0.05	—	—	—	0.05	—	—	—	0.05	—	—	0.05	—	—	0.05
パラ-第三級ブチル -安息香酸アルミニ ウム塩 (重量%)	—	0.05	—	—	0.03	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
平板の曇り度(%)	23	30	45	70	33	83	39	64	65	73	55	70	98	80	95	79	42	64

(5)

添加剤の未配合の比較例 23、27、30及び33
においては、ストランド及び平板に気泡の発生が
認められず、また金型には腐食は認められなかつ
たが透明性が悪かつた。ジベンジリデンソルビト
ールを単独配合した比較例 24、28、31及び
34においては、透明性は向上するがストランド
及び平板に多数の気泡が発生し、金型に腐食が認
められた。カルボン酸の金属塩を単独配合した比
較例 25、26、29、32及び35においては、
ストランド及び平板に気泡の発生は認められず、
また金型には腐食は認められなかつたが透明性の
向上は僅少であつた。

これに反し、本発明のジベンジリデンソルビト
ールとカルボン酸の金属塩の併用系は、これら各
成分を各々単独で用いた一成分系に比べて、平板
の透明性が著しく向上しており、しかもストラン
ド及び平板には気泡の発生が認められず、金型に
腐食は認められなかつた。

(6)